



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105814217 B

(45)授权公告日 2019.06.18

(21)申请号 201480069905.2

R.J.里昂

(22)申请日 2014.12.17

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105814217 A

72001

(43)申请公布日 2016.07.27

代理人 徐晶 林森

(30)优先权数据

(51)Int.CI.

14/137008 2013.12.20 US

C22B 59/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(56)对比文件

2016.06.20

CN 102242270 A, 2011.11.16,

(86)PCT国际申请的申请数据

US 2849286 A, 1958.08.26,

PCT/US2014/070806 2014.12.17

CN 101353178 A, 2009.01.28,

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 101705380 A, 2010.05.12,

W02015/095303 EN 2015.06.25

THERALD MOELLER ET.AL..Observations

(73)专利权人 通用电气公司

on Rare Earths Double Sodium Sulfate

地址 美国纽约州

Precipitation for Separation of the

(72)发明人 S.K.曼帕利 T.R.格罗斯曼

Terbium and Yttrium Earths.《ANALYTICAL

D.M.利普金 K.V.古里尚卡

CHEMISTRY》.1945,第17卷(第1期),第44页

experimental.

审查员 黄霞

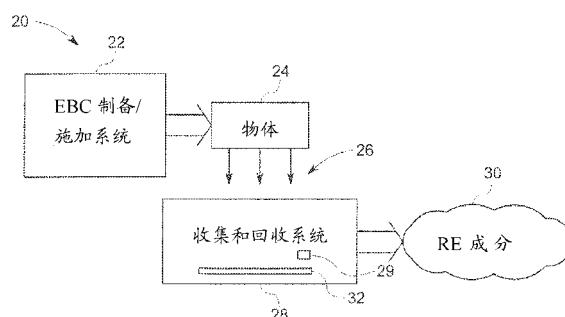
权利要求书2页 说明书7页 附图7页

(54)发明名称

从环境阻挡涂层回收稀土成分的系统和方法

(57)摘要

本发明提供了从环境阻挡涂层回收稀土成分的系统和方法。一种方法包括从包含RE硅酸盐和非RE污染物的原料提取稀土(RE)氧化物成分。所述方法包括使RE从原料沥滤进入酸,以形成酸溶液,对酸溶液进行草酸盐沉淀,以生成RE草酸盐水合物,并从酸溶液分离RE草酸盐水合物。所述方法还包括热处理RE草酸盐水合物,以生成包含从原料提取的RE元素的RE氧化物。



1. 一种从包含RE硅酸盐和非RE污染物的原料提取稀土(RE)氧化物成分的方法,所述方法包括:

使稀土元素从原料沥滤进入酸,以形成酸溶液,所述原料包含 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 或 $\text{RE}_2\text{Si}_1\text{O}_5$ 中的至少一种和 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8$;

在酸溶液中进行硫酸盐沉淀,其中所述硫酸盐沉淀包括向所述酸溶液加入 Na_2SO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 之一,以生成硫酸盐沉淀,并在草酸盐沉淀前从所述酸溶液分离所述硫酸盐沉淀以从所述原料去除Ba和Sr,所述硫酸盐沉淀为 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{SO}_4$;

对所述酸溶液进行草酸盐沉淀,以生成RE草酸盐水合物;

从所述酸溶液分离RE草酸盐水合物;并且

热处理所述RE草酸盐水合物,以生成包含从原料提取的稀土元素的RE氧化物。

2. 权利要求1的方法,其中从所述酸溶液分离RE草酸盐水合物包括过滤和洗涤所述RE草酸盐水合物。

3. 权利要求1的方法,其中所述原料包含至少一种 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 或 $\text{RE}_2\text{Si}_1\text{O}_5$ 形式的至少一种钇(Y)或镱(Yb),并且所述沥滤包括用盐酸(HCl)处理,得到二氧化硅(SiO_2)的残留物。

4. 权利要求1的方法,所述方法进一步包括通过过滤去除所述 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{SO}_4$ 沉淀。

5. 权利要求1的方法,其中所述原料包含至少一种 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 或 $\text{RE}_2\text{Si}_1\text{O}_5$ 形式的至少一种钇(Y)或镱(Yb),且对所述酸溶液进行草酸盐沉淀,其中对所述酸溶液进行草酸盐沉淀包括作为固体或以水溶液加入草酸,以生成RE草酸盐水合物沉淀。

6. 权利要求5的方法,其中在搅拌的同时在室温下加入所述草酸溶液,并进一步包括在第一过滤后用水洗涤所述RE草酸盐水合物,且随后进行第二过滤。

7. 权利要求1的方法,其中所述原料包含 $(\text{Y}, \text{Yb})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 形式的钇(Y)和镱(Yb),且从所述原料提取的稀土元素包含混合的 $(\text{Yb}, \text{Y})_2\text{O}_3$ 。

8. 权利要求1的方法,其中所述原料包含 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 形式,并且所述方法提取和回收钇(Y)和镱(Yb)的产率大于90%,且多种污染物各自减少到小于100ppm。

9. 权利要求1的方法,其中对所述酸溶液进行草酸盐沉淀生成 $\text{RE}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

10. 一种从包含RE硅酸盐的原料提取稀土(RE)氧化物成分的方法,所述方法包括:

通过用盐酸处理所述原料使稀土元素从原料沥滤进入酸,以形成酸溶液,所述原料为包含 $(\text{Y}, \text{Yb})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 或 $\text{Y}_2\text{Si}_1\text{O}_5$ 中的至少一种和 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8$ 的未沉积原料粉末;

对所述酸溶液进行硫酸盐沉淀,其包括使至少一种 Na_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 H_2SO_4 溶于酸溶液,以生成硫酸盐沉淀,并在草酸盐沉淀前从所述酸溶液分离所述硫酸盐沉淀以从所述原料去除Ba和Sr,所述硫酸盐沉淀为 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{SO}_4$;

通过用草酸处理对所述酸溶液进行草酸盐沉淀,以生成RE草酸盐水合物;

从所述酸溶液分离RE草酸盐水合物;并且

热处理所述RE草酸盐水合物,以生成具有从所述原料提取的稀土元素的RE氧化物,其中所述热处理包括干燥和煅烧所述RE草酸盐水合物。

11. 权利要求10的方法,其中从所述酸溶液分离RE草酸盐水合物进一步包括过滤和洗涤所述RE草酸盐水合物。

12. 权利要求10的方法,进一步包括通过过滤去除所述硫酸盐沉淀。

13. 权利要求10的方法,其中所述原料还包含至少一种 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 或 $\text{RE}_2\text{Si}_1\text{O}_5$ 形式的至少一

种钇(Y)或镱(Yb),并且在对所述酸溶液进行硫酸盐沉淀后对所述酸溶液进行草酸盐沉淀。

14. 权利要求10的方法,其中在室温加入所述草酸溶液,且进一步包括搅拌所述RE草酸盐,随后过滤并用水洗涤。

15. 一种用于稀土(RE)元素收集和回收的系统,所述系统包括:

用于将EBC材料施加到物体的环境阻挡涂层制备和施加系统,所述EBC材料作为原料粉末施加,其中至少一些原料粉末不沉积到物体上且与污染物混合,以形成未沉积原料粉末,所述未沉积原料粉末包括(Ba,Sr)Si₂Al₂O₈;和

用于从所述未沉积粉末化学提取稀土元素的收集和回收系统,所述收集和回收系统构造成使所述稀土元素从所述未沉积粉末沥滤进入酸,以形成酸溶液,对所述酸溶液进行硫酸盐沉淀,并在草酸盐沉淀前从所述酸溶液分离(Ba,Sr)SO₄硫酸盐沉淀以从所述未沉积原料粉末去除Ba和Sr,对所述酸溶液进行草酸盐沉淀,以生成RE草酸盐水合物,从所述酸溶液分离RE草酸盐水合物,并热处理所述RE草酸盐水合物,以生成具有从所述未沉积粉末提取的RE成分的RE氧化物。

16. 权利要求15的系统,其中所述EBC材料包含(Y,Yb)₂Si₂O₇形式的钇(Y)和镱(Yb),且所述收集和回收系统进一步构造成从所述EBC材料作为混合(Y,Yb)₂O₃提取稀土元素。

从环境阻挡涂层回收稀土成分的系统和方法

[0001] 背景

[0002] 含硅材料,例如单片陶瓷、合金、金属间化物及其复合材料,具有用于设计在一些应用中高温工作的结构的合乎需要性质,这些应用如航空和工业燃气涡轮发动机、热交换器和内燃机。环境阻挡涂层(EBCs)施加到含硅材料以避免该材料有害暴露于化学环境和过热负载。因此,设计EBC在高温含水蒸气的环境中热化学稳定,并使在材料表面和环境之间提供暴露通道的互连孔隙和垂直裂纹最小化。

[0003] EBCs可以为单层或多层系统,且各层起至少一种作用,例如提供隔热,减轻基材氧化或挥发,或防止与相邻层或基材化学反应。在很多EBC系统中,至少一个层基本上由RE硅酸盐形成,其中RE包括一种或多种元素钇(Y)、镱(Yb)、钬(Ho)、铥(Tm)和镥(Lu)。RE硅酸盐可例如为RE单硅酸盐(RE_2SiO_5)和RE二硅酸盐($RE_2Si_2O_7$)。RE硅酸盐具有在燃烧气氛中相对较低的二氧化硅挥发速率、低热导率和与上述含硅基材优异热机械相容性。

[0004] EBC材料可用一定范围的涂布方法沉积到部件上,包括热喷涂(例如燃烧或等离子体喷涂)、基于浆料的沉积(例如喷浆、浸渍、电泳沉积)、化学气相沉积和物理气相沉积。

[0005] 在EBC制备或施加期间,大量含RE的硅酸盐作为制造废料损失。例如,对于热喷涂EBC层,多达90%原料粉末可损失于过量喷涂非粘附颗粒,或沉积在加工固定装置上。收集这种废料一般导致高价值含RE材料与其它低价值成分或污染物共混。这些可包括元素硅(Si)和钡(Ba)、锶(Sr)和铝(Al)的硅酸盐(例如,发现于钡锶铝硅酸盐(BSAS))。

[0006] 最终使用的EBC涂布部件出现类似问题。涂层可由诸如磨料喷砂过程从这些部件剥离,产生研磨介质、RE硅酸盐、包含Ba/Sr/Al的硅酸盐、元素Si、二氧化硅和由发动机操作或剥离过程产生的其它杂质的共混混合物。

[0007] 目前,REs不能有效地从EBC过量喷涂粉末、EBC浆料沉积加工和经剥离EBC涂层回收。

[0008] 概述

[0009] 在一个实施方案中,提供了一种从包含RE硅酸盐和非RE污染物的原料提取稀土(RE)氧化物成分的方法。所述方法包括使所述RE从原料沥滤进入酸,以形成酸溶液,对所述酸溶液进行草酸盐沉淀,以生成RE草酸盐水合物,并从所述酸溶液分离RE草酸盐水合物。所述方法还包括热处理所述RE草酸盐水合物,以生成包含从原料提取的RE元素的RE氧化物。

[0010] 在另一个实施方案中,提供了一种具有构造成进行上述方法的收集和回收系统的系统。

[0011] 附图简述

[0012] 图1为根据各种实施方案的用于收集和回收环境阻挡涂层(EBC)废料的系统的方框图。

[0013] 图2为用于从环境阻挡涂层(EBCs)化学提取稀土(RE)元素的根据一个实施方案的方法的流程图。

[0014] 图3为从图2的方法产生的草酸盐水合物的扫描电子显微镜(SEM)图。

[0015] 图4为来自图2的化学方法的列表结果。

[0016] 图5为说明根据一个实施方案的从EBCs化学提取RE元素的流程图。

[0017] 图6和7为来自图5的化学方法的列表结果。

[0018] 详述

[0019] 在结合附图阅读时,将更好地理解各种实施方案。附图在一定程度上说明各种实施方案的功能或操作方框的图解,功能方框不必指示在部件或步骤之间的划分。因此,例如,一个或多个功能方框可在单一部件或过程或多个部件或过程中实施。应理解,各种实施方案不限于图中所示的配置和手段。

[0020] 本文所用术语“系统”、“单元”或“模块”,例如本文所述的控制器,可包括操作以进行一种或多种功能的硬件和/或软件系统。例如,模块、单元或系统可包括基于在有形和永久计算机可读存储介质(例如,计算机内存)上存储的指令进行操作的计算机处理器、控制器或其它基于逻辑的设备。或者,模块、单元或系统可包括基于设备硬连线逻辑进行操作的硬连线设备。附图中所示模块或单元可代表基于软件或硬连线指令操作的硬件、引导硬件进行操作的软件或其组合。

[0021] 如本文所用,以单数叙述并且用词“一个/种”处理的要素或步骤应理解为不排除复数个所述要素或步骤,除非明确说明此排除。另外,对“一个实施方案”的提及不旨在视为排除也结合所述特点的另外实施方案的存在。而且,除非明确叙述为相反,否则“包含”或“具有”具有特定性质的一个要素或多个要素的实施方案可包括不具有该性质的另外的此类要素。

[0022] 一般各种实施方案提供从低价值成分提取或分离稀土(RE)成分或元素的化学方法,从而回收高纯度含RE产物,该产物可随后回到高价值用途,例如,用于EBCs。在一些实施方案中,分离方法构造用于从含钡(Ba)、锶(Sr)、铝(Al)和硅(Si)的原料分离钇(Y)和镱(Yb)。然而,应了解,在各种实施方案中,EBC可包含Ba+Sr+Al+Si+其它元素、Al+Si+其它元素、Si+其它元素或其它组合和不同量和/或范围的包含有机物和金属的污染物。

[0023] 通过实施本文所述的至少一个实施方案,可提供从在施加过程和涂层剥离期间收集的EBC废料有效回收高价值RE成分。

[0024] 图1为根据各种实施方案的系统20的方框图,其允许在EBC施加过程后收集和回收RE成分。具体地讲,EBC制备/施加系统22制备EBC和/或将EBC施加到物体24。例如,物体24可以为含硅材料,且EBC制备/施加系统22例如用等离子体喷涂方法向其施加EBC,这在本领域是已知的。然而,可用本领域的任何方法将EBC施加到物体,例如热喷涂(例如,燃烧或等离子体喷涂)、基于浆料的沉积(例如喷浆、浸渍、电泳沉积)、化学气相沉积和物理气相沉积。另外,物体24可以为任何物体,而不限于从含硅材料形成的物体。物体可以例如为燃气涡轮机部件。在一些实施方案中并且作为另一个实例,物体24可以为从陶瓷基质复合材料(CMC)基材材料形成的物体,例如其中用于航空和工业燃气涡轮发动机、热交换器和内燃机的物体。

[0025] 另外,通过EBC制备/施加系统22施加到物体24的EBC可以为任何类型的含RE的EBC。在一个实施方案中,EBC和待分离的污染物包括通过以下化学式限定的以下化合物或组合物(说明一个或多个示例性实施方案的成分):(Y,Yb)₂Si₂O₇(YbYDS)、Y₂SiO₅(YMS)、(Ba,Sr)Si₂Al₂O₈(BSAS)、Si。然而,应了解,其它化合物或组合物可形成用于循环的EBC或输入原料的部分。例如,污染物可包括化合物,例如但不限于SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、Fe₃O₄、Y₂O₃

稳定的ZrO₂、(Ni,Co)CrAlY和有机化合物。例如,EBC可以为美国专利7,867,575中所述的耐烧结、低传导率、高稳定性的EBC/TBC。作为另一个实例,可形成具有EBC的部件,如美国专利7,910,172中所述。其它实例描述于美国专利8,343,589、8,273,470、8,039,113。在一些实施方案中,原料可包含至少一种RE₂Si₂O₇ (REDS) 或RE₂Si₂O₅ (REMS) 形式的至少一种钇(Y) 或镱(Yb)。应注意到,在本文中提及至少一种“A”或“B”时,这意味至少一种A或至少一种B或至少一种A和至少一种B。例如,至少一种Y或Yb包括:Y或Yb或Y和Yb。在一些实施方案中,原料为未沉积的原料粉末,包括至少一种REDS或REMS和至少一种(Ba,Sr)Si₂Al₂O₈ (BSAS) 或Si,且其中至少从未沉积的原料粉末去除Si、Ba、Sr和Al。在一些实施方案中,原料包含YbYDS形式的钇(Y) 和镱(Yb),且从原料提取的RE元素包含混合的(Yb,Y)₂O₃。在一些实施方案中,原料包含YbYDS形式且具有以大于约90%产率由此提取和回收的Y和Yb的至少一种钇(Y) 和镱(Yb),且多种污染物各自减少到小于100ppm。

[0026] 如图1中所示,当例如通过在物体24上热喷涂EBC层将EBC(或TBC)施加到物体24时,所有原料粉末不沉积到物体24的表面上。根据正被涂布物体的几何形状、处理参数和所用加工工具/固定装置,超过90%原料粉末可不沉积到物体14上。具体地讲,未沉积的原料粉末可作为过量喷涂粉末损失,作为非粘附颗粒弹出部件,或作为涂层沉积在加工固定装置上,如箭头26所示。在这些方法中,含RE原料粉末变得与污染物和涂层的其它组分混合,例如元素硅(Si) 和钡(Ba)、锶(Sr) 和铝(Al) 的硅酸盐。

[0027] 在各种实施方案中,提供了收集和回收系统28以收集和回收未沉积的含RE原料。具体地讲,收集和回收系统28收集混合的未沉积原料粉末和污染物,并从低价值成分和污染物分离回收RE成分30。在各种实施方案中,收集和回收系统28包括容纳或存储区域32,在此捕获和容纳未沉积的原料粉末。例如,未沉积的原料粉末可通过重力落入容纳或存储区域32中,或者在一些实施方案中可施加其它力(例如,真空或抽吸力,例如使用旋风器,或者通过从风扇产生气流,或者静电力)。然后,如本文更详细描述加工收集的未沉积原料粉末,以促进在高价值应用中重新使用的纯度和形式分离和回收RE成分30,包括但不限于EBCs。

[0028] 在各种实施方案中,可在本文所述的化学提取过程之前进行原料制备步骤。例如,在各种实施方案中,将从收集和回收系统28收集的粉末或涂层磨粉,例如通过研磨,以减小粒径,还有破碎大的附聚物。另外,可用技术使原料中稀土成分在某种程度提高品质,例如过筛以去除大污染物(例如,掩蔽材料、机械加工碎片或有机碎屑)、磁性分离以去除高磁性杂质(例如,金属或铁氧化物)或重力分离以去除低密度或高密度污染物。

[0029] 在各种实施方案中,用收集和回收系统28进行从EBCs例如未沉积的原料粉末化学提取REs。例如,在一个实施方案中,收集和回收系统28从包含氧化物形式的Y、Yb、Si、Ba、Sr、Al的混合的EBC原料回收Y、Yb氧化物。

[0030] 各种实施方案提供如图2中所示从EBCs化学提取REs的分离和回收方法或过程,在一些实施方案中为从EBCs提取Y和Yb。然而,应了解,可分离和回收其它REs,且图2为可进行的化学提取方法的一个类型的例示。具体地讲,提供根据各种实施方案进行化学提取的方法40。

[0031] 应注意到,方法40可利用所讨论不同实施方案的结构或方面,例如,可通过收集和回收系统28(图1中所示)进行。在各种实施方案中,可省略或增加某些步骤,可合并某些步骤,可同时或并行进行某些步骤,某些步骤可分成多个步骤,可以不同次序进行某些步骤,

或者可以反复方式再进行某些步骤或步骤序列。现在结合以下说明提及图2。还应注意到，将首先描述化学提取方法的概述，随后是具体实施例。

[0032] 具体地讲，方法40在42包括磨粉(communition)和/或过筛过程。例如，将从收集和回收系统28(图1中所示)收集的粉末磨粉，例如通过研磨，以减小粒径，还有破碎大的附聚物。可另外或供选进行过筛，以初始去除一些污染物。例如，可用技术使原料中稀土成分在某种程度提高品质，例如过筛以去除大污染物(例如，掩蔽材料、机械加工碎片或有机碎屑)、磁性分离以去除高磁性杂质(例如，金属或铁氧化物)或重力分离去除低密度或高密度污染物。

[0033] 方法40还在44包括酸沥滤。例如，可用浓盐酸(HCl)处理关于图1所述的未沉积原料粉末。在此步骤中，酸溶液使RE元素沥滤进入酸溶液，并得到富含二氧化硅的残留物。例如，可用酸沥滤方法通过随后在46的过滤从溶液去除Si和SiO₂。在各种实施方案中，在44的酸沥滤使Y、Yb、Ba、Sr和Al沥滤进入酸溶液。应注意，可用不同的酸(例如，HCl、HNO₃、H₂SO₄及其混合物)从包含RE硅酸盐的原料沥滤RE元素。此外，应注意，可根据要求或需要用具有不同pH水平的酸从EBC粉末沥滤REs。此外，可用其它高温固态反应沥滤RE，例如，使EBC粉末与熔融的盐卤化物反应。

[0034] 在一些实施方案中，如果需要或要求的话，可任选在44进行酸沥滤之前通过NaOH溶液处理选择性沥滤元素Si杂质。具体地讲，Si通过与NaOH反应生成水溶性络合物，而RE硅酸盐不与NaOH反应。例如，应注意，在其中RE硅酸盐只包含Si作为污染物的实施方案中，NaOH处理足以提供纯净的RE硅酸盐。

[0035] 随后，在方法40中，在46过滤溶液。例如，在一些实施方案中，在酸沥滤后过滤溶液，以从包含RE元素的酸溶液分离富含SiO₂的残留物。任选在48用水洗涤富含SiO₂的残留物，以回收溶液中另外的RE元素。

[0036] 在其中要去除污染物例如Ba和Sr的实施方案中，方法40任选在50沉淀硫酸盐，具体地讲，对经过滤的酸溶液进行硫酸盐沉淀过程。或者，可在46的过滤步骤之前进行硫酸盐沉淀过程。

[0037] 在各种实施方案中，在52向经过滤的酸溶液加入硫酸盐沉淀剂，例如Na₂SO₄、(NH₄)₂SO₄或H₂SO₄。在一个实施例实施方案中，使Na₂SO₄溶于水，并在室温下搅入经过滤的酸溶液。硫酸盐加到包含Ba和Sr阳离子的经过滤的酸溶液导致生成白色沉淀(Ba,Sr)SO₄。因此，可使Ba和Sr从溶解的EBC或EBC原料粉末去除。例如，可通过在52的例如本领域已知的过滤来分离硫酸盐沉淀。或者，可在46的过滤之前进行硫酸盐沉淀步骤(在50)，并且可在过滤步骤(在46)同时去除硫酸盐沉淀与富含二氧化硅的沉淀。应注意，在各种实施方案中，沉淀包含一种或多种碱土或碱金属。

[0038] 在50的硫酸盐沉淀结束时，滤液包含且富含Y、Yb，并且可包含少量杂质元素，例如Al和Si。随后，在54进行草酸盐沉淀。例如，从在52由此过滤沉淀得到的酸性溶液，通过加入草酸溶液以草酸盐分离Y和Yb，在一个实施方案中生成RE₂(C₂O₄)₃•nH₂O。

[0039] 在各种实施方案中，通过在水中预溶解固体草酸生成草酸溶液，虽然可将草酸直接加入酸溶液。在各种实施方案中，可在室温下向以上滤液加入草酸溶液，并生成草酸盐水合物沉淀。例如，步骤54选择性沉淀RE元素，例如Y和Yb，而杂质元素，例如Al、Sr和/或其它过渡金属杂质(例如，其它过渡元素)，不在酸性条件沉淀为草酸盐，因此保留在溶液中。随

后,可在56过滤沉淀,这使得能够通过例如本领域已知的过滤方法从杂质(例如Al和Sr)分离高纯度RE产物。应注意到,可用其它沉淀剂(例如,氢氧化物)从溶液选择性沉淀RE。例如,在一个实施方案中,用NaOH使RE沉淀为RE氢氧化物。

[0040] 在一个实施方案中,来自步骤56的固体产物在58用水洗涤,随后进行另外的酸洗步骤。例如,任选或作为水洗的替代,可进行酸洗。具体地讲,为了分离或去除例如残留Sr,可进行酸洗,例如,通过向沉淀加入经稀释的HCl溶液。应注意到,如果进行步骤58,则在步骤60前进行最后过滤步骤,以去除过量水/酸。

[0041] 因此,在去除Si、Ba、Sr、Al和任选其它杂质后,在进行步骤58后剩余Y和Yb的水合草酸盐。例如,在图3中显示从本文所述方法或过程得到的(Y,Yb)草酸盐水合物的图像70。然后在60对所得产物进行干燥和煅烧热处理。例如,在烘箱中干燥(Y,Yb)草酸盐水合物(例如,在100°C下干燥15小时),以去除一些或所有水。然后,在各种实施方案中,进一步加热经干燥的产物(例如,在800°C下加热5小时),得到含Y和Yb的氧化物。具体地讲,在所示实施方案中得到高纯度(Y,Yb)₂O₃,其为从EBCs和未沉积原料粉末提取REs的产物。应注意到,可用在本领域已知的其它方法生成含Y和Yb的氧化物。还应注意到,可用本领域已知的其它化学方法(例如,溶剂萃取)从混合的氧化物(Y,Yb)₂O₃提取Y₂O₃和Yb₂O₃。

[0042] 还应注意,进行方法40以从EBCs和未沉积原料粉末提取REs(例如,Y和Yb),具体地讲,以从与这些EBCs和未沉积的原料粉末混合的非RE合金元素(例如,Si、Al、Ba、Sr)和污染物分离。然而,考虑变化和修改。例如,可按照具有较小修改的方法40从EBCs和其它含RE废料材料提取其他REs。

实施例

[0043] 现在将描述REs化学提取的一个具体实施例。在此实施例中,从包含(Y,Yb)₂Si₂O₇(YbYDS)、Y₂SiO₅(YMS)、(Ba,Sr)Si₂Al₂O₈(BSAS)、Si和其它较少有机和无机杂质的EBC原料粉末提取Y和Yb。在所示实施方案中,用下述化学提取加工10克批量的EBC过量喷涂粉末。然而,可利用相应调节的相应参数加工其它大小批量。

[0044] 具体地讲,用35%重量浓HCl(25ml)在75°C下处理10g EBC过量喷涂粉末24小时。酸处理使Y、Yb、Ba、Sr和Al沥滤进入酸溶液。应注意到,在各种实施方案中,该处理可例如由摩尔比限定,例如HCl与(RE+碱土元素+过渡金属元素+Al)的摩尔比在3和10之间,在一些实施方案中,在3和6之间,或在3和4.5之间。

[0045] 在酸处理后,将溶液过滤,并用100mL蒸馏水洗涤。残留物主要为SiO₂,且有少量未反应的YbYDS。下一步,使0.5g Na₂SO₄溶于10ml水,并将该溶液加到含阳离子的酸溶液。在室温下搅拌混合物60分钟。在其它实施方案中,例如使0.4g (NH₄)₂SO₄溶于10ml水,且在室温搅拌下将该溶液加到包含所有阳离子的酸溶液。硫酸盐处理导致生成白色沉淀,随后鉴定为(Ba,Sr)SO₄,并通过过滤去除该沉淀。在此硫酸盐沉淀步骤结束时,滤液富含Y、Yb和Al,并有少量Sr。通过加入草酸溶液,从这种酸性溶液进一步将Y和Yb分离为草酸盐。通过将8g固体草酸溶于80ml水制备草酸溶液。在其它实施方案中,可将草酸粉末直接加到酸溶液。在室温下向以上滤液加入草酸溶液导致生成白色沉淀。进一步在室温下搅拌混合物1小时,随后过滤,并用300mL蒸馏水洗涤。应注意到,在各种实施方案中,硫酸盐与碱土元素的摩尔比应在1和4之间,在一些实施方案中例如在1.5和2之间,且在其它实施方案中为1至1.2。在各

种实施方案中,草酸与RE元素的摩尔比应在1.5和3之间,且在一些实施方案中在1.5和2.25之间,且在其它实施方案中为1.5至1.8。

[0046] 铝和锶在酸性条件下不沉淀为草酸盐,因此,这些离子在滤液中去除。所得产物,随后鉴定为(Y,Yb)草酸盐二水合物,在烘箱中在100°C下干燥15小时。将经干燥的产物在空气中在800°C下煅烧5小时,生成混合的(Y,Yb)₂O₃,如通过X射线衍射证明。

[0047] 应注意到,可使用不同参数,例如不同温度、液体或固体量和时间段。另外,在一些实施方案中,所用试剂的价值可略高或略低,使得所述价值近似。还应注意到,干燥和煅烧步骤可合并,在其它实施方案中在不同温度下并经不同时间段进行。

[0048] 来自以上实施例中的加工的结果显示于图4的表80和82中,这些表分别列出输入和输出产物的组成。可以看到,提取和回收的Y和Yb的产率大于90%,而非RE元素(例如,Si、Ba、Sr、Al)减少到不影响输出产物品质的量。

[0049] 现在将描述从EBC过量喷涂粉末化学提取REs的另一个实施例,如图5的物料平衡流程图所示。在此实施例中,还从其中包含(Y,Yb)₂Si₂O₇ (YbYDS)、Y₂SiO₅ (YMS)、(Ba,Sr)Si₂Al₂O₈ (BSAS) 和其它杂质(如YSZ、NiCrAlY、Co和Fe)的EBC粉末提取Y和Yb。在所示实施方案中,用下述化学提取加工1900克批量原料。然而,应理解,可利用相应按比例调节的相应参数加工其它大小批量。

[0050] 具体地讲,用5升30%重量浓HCl在85°C经24小时处理1900g YbYDS,如在92所示。在油夹套垂直反应器内用叶轮搅拌混合物。酸处理使Y、Yb、Ba、Sr、Al和其它元素污染物沥滤进入酸溶液,如在94所示,同时留下富含SiO₂的残留物。

[0051] 在酸处理后,将溶液过滤,并用4升蒸馏水洗涤(在图5中未显示)。残留物主要为SiO₂,如在96所示,且有少量未反应YbYDS。在96总共回收约634g SiO₂。下一步,将溶于500ml水的100g Na₂SO₄加到酸溶液,并在室温下搅拌溶液60分钟。

[0052] 硫酸盐处理导致生成白色沉淀,随后鉴定为(Ba,Sr)SO₄,这种沉淀通过过滤去除,如在100所示。在此硫酸盐沉淀步骤结束时,剩余的滤液富含Y、Yb和Al,并有少量Sr和其它杂质,如在98所示。

[0053] 通过加入草酸溶液,从这种酸性滤液将Y和Yb分离为草酸盐(从Al、Sr和其它杂质,如在104所示)。通过将1600g固体草酸溶于16升水制备草酸溶液。在室温下向以上滤液加入草酸溶液,并搅拌60分钟,导致生成白色沉淀,随后鉴定为(Y,Yb)草酸盐水合物,如在102所示。此沉淀在室温进一步用4.5升水洗涤,随后进行最终过滤。在102总共回收约3277g湿润的(Y,Yb)草酸盐水合物。

[0054] 在102所示的(Y,Yb)草酸盐水合物,在烘箱中在80°C下干燥15小时,并在800°C下空气煅烧5小时,生成高纯度混合的(Y,Yb)₂O₃,如在108所示。在108总共回收约1220g (Y,Yb)₂O₃。

[0055] 在图6中,表106显示起始EBC过量喷涂粉末和回收的RE氧化物的物料平衡,其中过量喷涂粉末指在92的原料,SiO₂残留物指96,且RE氧化物指108。图7的表110显示在94的起始酸沥滤溶液中和RE氧化物108中存在的主要、次要和痕量杂质元素的元素浓度。可从图6看到,提取和回收的Y和Yb的产率为至少93%,且所有主要污染物(Si、Ba、Sr、Al)减少到不影响输出产物品质的量。

[0056] 因此,各种实施方案允许从经沉积的EBCs和未沉积的EBC原料粉末提取高纯度RE

氧化物。应注意到,其它污染物,例如Ca、Co、Cr、Fe、Ni和Zr,如果存在于过量喷涂粉末,也通过遵循本文所述方法(例如,在图2中所示的方法40)显著减少。

[0057] 应注意到,本文进行的各种方法可人工、自动或通过其组合来控制。例如,在一个实施方案中,收集和回收系统28可包括控制器29,该控制器29控制本文所述各种实施方案的步骤,例如化学提取过程。例如,控制器29可控制用于在各种实施方案的步骤中加工的不同流体的量或持续时间。在一些实施方案中,可提供用户干预或输入。

[0058] 因此,应注意到,虽然本文中提供的实施例描述非自动过程,这些过程和方法容易改进为自动,例如但不限于称重、混合、清洗和过滤。此外,虽然以上公开的过程和方法的实施例为间歇方法,但使用本领域已知的方法和过程,这些过程和方法容易改进为连续或半连续单元操作。

[0059] 应理解,以上说明旨在为说明性,不为限制性。例如,上述实施方案(和/或其方面)可彼此组合使用。另外,可在不偏离本发明的范围下作出很多修改,以使具体情况或材料适应本发明主题的教导。虽然本文所述材料的尺寸和类型旨在限定各种实施方案的参数,但它们决不为限制性,而只为实施例实施方案。通过回顾以上描述,很多其它实施方案对本领域技术人员显而易见。因此,本申请的范围应参考随附权利要求与这些权利要求授权的等价物的整个范围来确定。在随附权利要求中,词语“包括”(including)和“其中”(in which)作为相应词语“包含”(comprising)和“其中”(wherein)的简明英语等价物使用。而且,在以下权利要求中,词语“第一”、“第二”和“第三”等只作为标记使用,而不旨在对它们的宾语强加数字需要。此外,以下权利要求的限制未以手段加功能形式书写,并且不旨在基于35 U.S.C. §112第6段解释,除非并且直至这些权利要求限制明确使用短语“用于……的手段”,后面缺少其它结构的功能说明。

[0060] 本书面描述用实施例公开各种实施方案,且还使本领域技术人员能够实施各种实施方案,包括制备和使用任何设备或系统并进行任何结合方法。各种实施方案的专利范围由权利要求限定,并且可包括本领域技术人员想到的其它实施例。这些其它实施例旨在权利要求的范围内,如果实施例具有不同于权利要求字面语言的结构要素,或者如果实施例包括与权利要求字面语言无实质差异的等价结构要素的话。

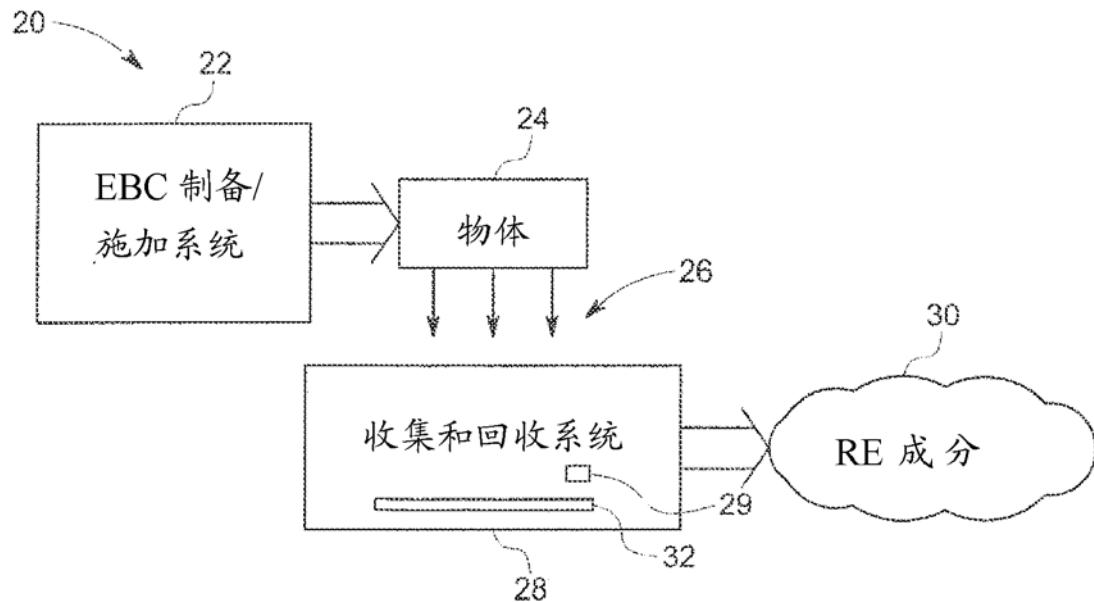


图 1

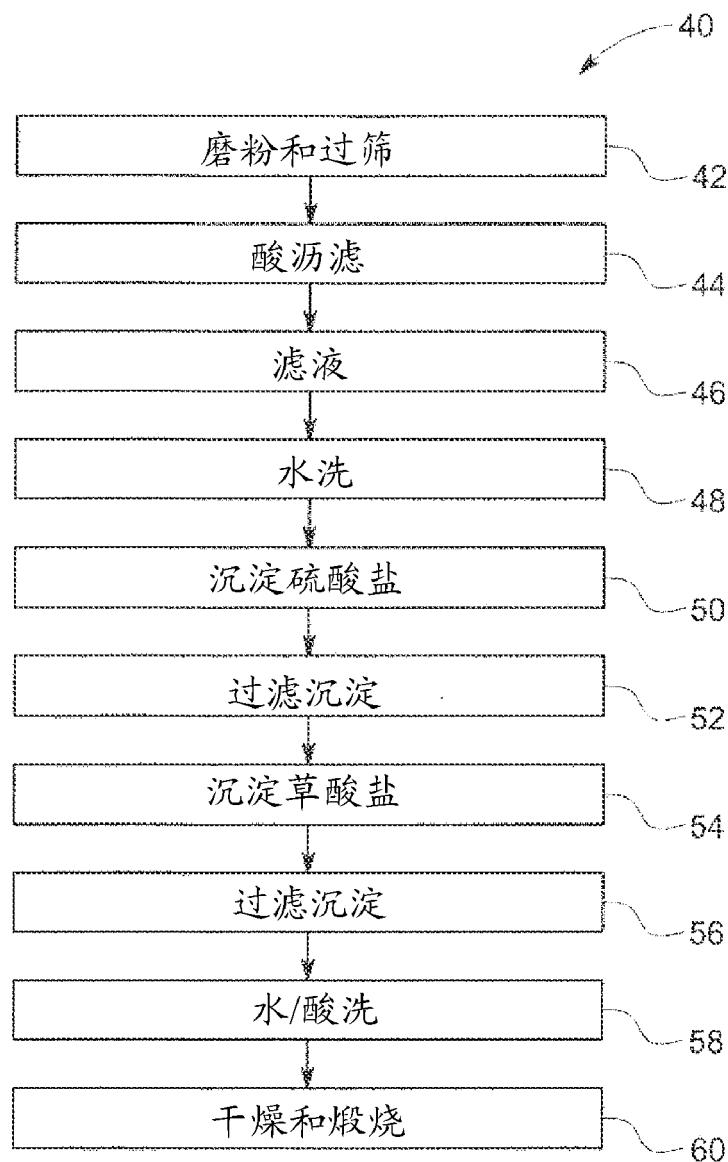
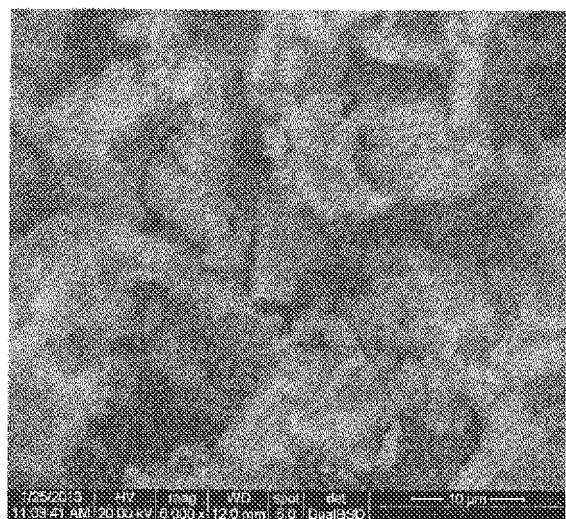


图 2



(Y, Yb)- 草酸盐

图 3

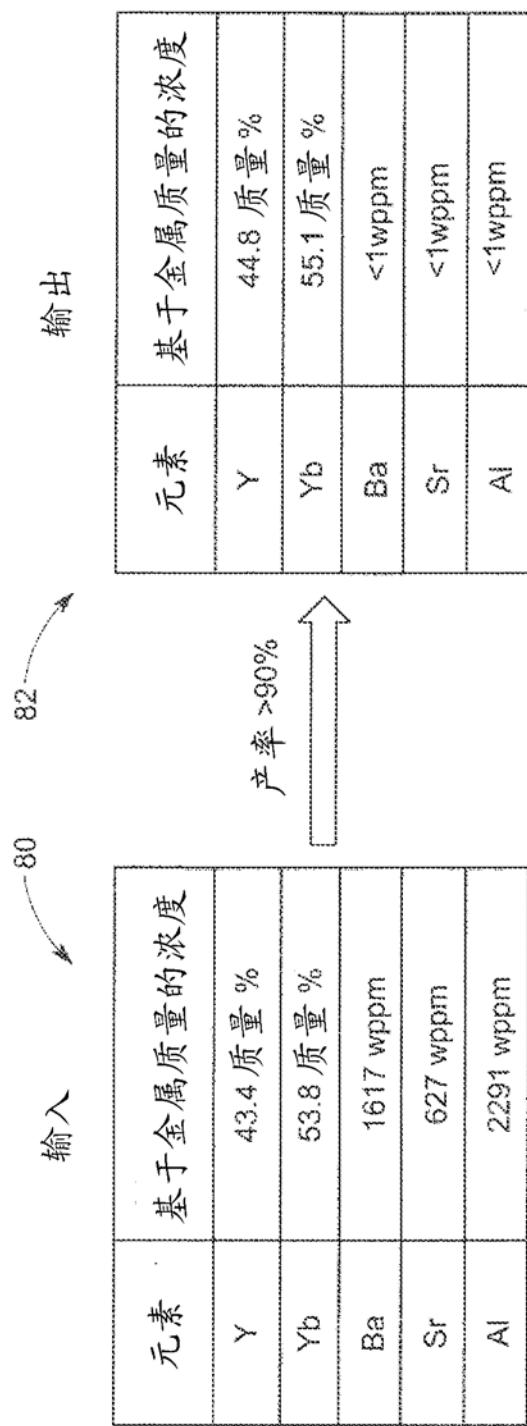


图 4

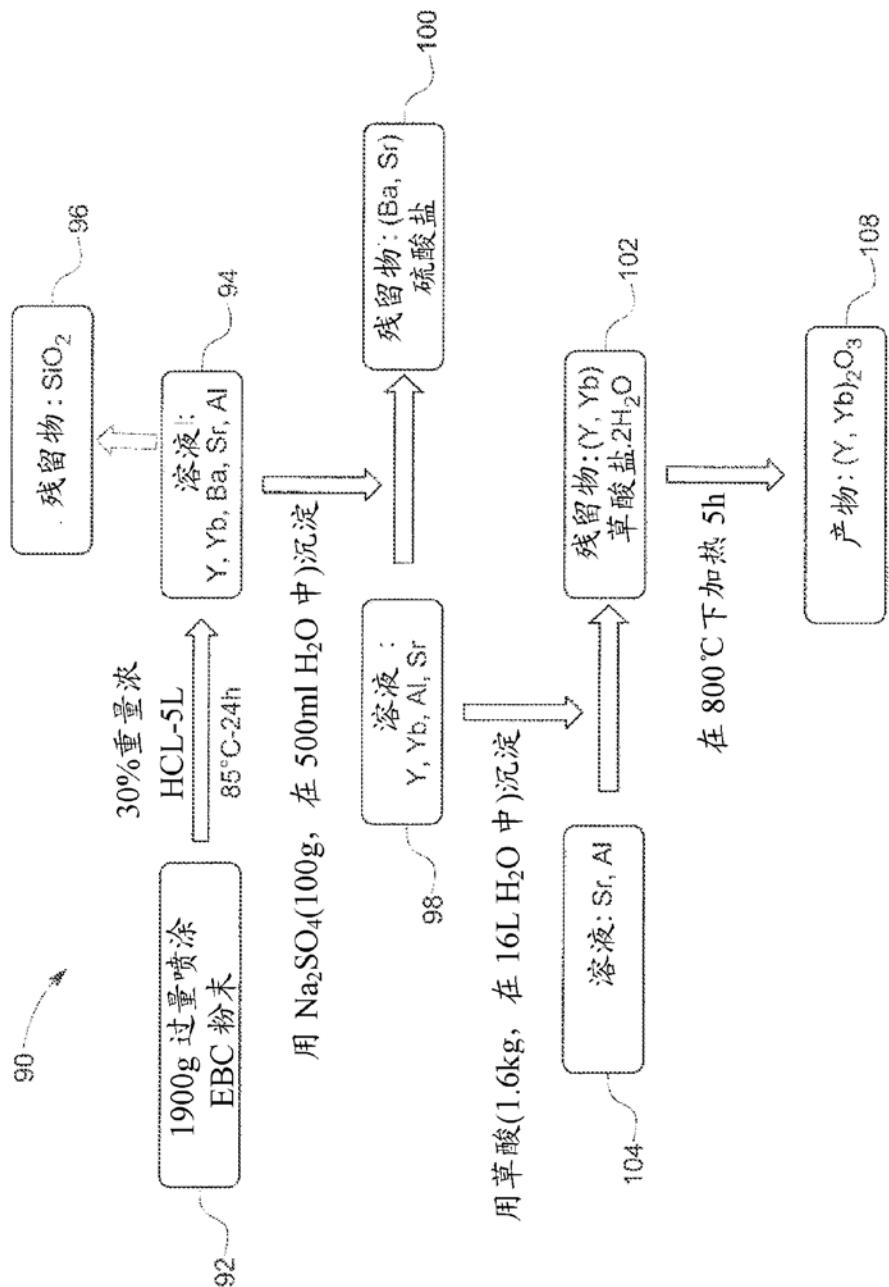


图 5

106 来自 1900g 批量的物料平衡数据

氧化物	过量喷涂粉末 (g)	过量喷涂粉末 (Wt%)	SiO ₂ 残留物 (g)	SiO ₂ 残留物 (%重量)	RE 氧化物 (g)	RE 氧化物 (%重量)
Y ₂ O ₃	595	32.2	26	4.0	546	46.1
Yb ₂ O ₃	686	37.2	31	4.9	638	53.8
SiO ₂	516	28.0	545	85.9	-	-
Al ₂ O ₃	7.59	0.4115	1.65	0.2599	0.05	0.0044
BaO	3.80	0.2058	0.07	0.0110	0.06	0.0052
SrO	0.66	0.0360	0.08	0.0120	0.11	0.0092

图 6

110

来自 1900g 批量的 RE 氧化物的纯度

元素: %重量

元素	酸沥滤滤液 (%重量)	RE 氧化物 (%重量)
Y	42.9	43.4
Yb	55.5	56.5
Al	0.3131	0.0028
Ba	0.3014	0.0056
Sr	0.0662	0.0093
Ca	0.0140	0.0042
Co	0.0792	0.0018
Cr	0.1806	0.0007
Fe	0.0520	0.0012
Ni	0.6093	0.0202
Na	0.0066	0.0332
S	0.0013	0.0268

图 7